



分子線エピタキシー法による AETiO_3 ($\text{AE}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 高品質薄膜の作製および新電子相の創成

著者	松原 雄也
号	64
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第2906号
URL	http://hdl.handle.net/10097/60485

論文内容要旨

氏 名	松原 雄也	提出年	平成 26 年
学位論文の 題 目	分子線エピタキシー法による $A\text{TiO}_3$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) 高品質薄膜の作製および 新電子相の創成		

論文目次

- 第 1 章 序論
- 第 2 章 実験手法
- 第 3 章 ガスソース MBE 法による高品質 BaTiO_3 薄膜の作製
- 第 4 章 エピタキシャル歪みを応用した La ドープ BaTiO_3 薄膜内への極性金属相の創成
- 第 5 章 SrTiO_3 薄膜中への高移動度二次元電子系の作製
- 第 6 章 SrTiO_3 薄膜中の高移動度二次元電子系における量子ホール効果の観測
- 第 7 章 本博士論文総括・展望

論文内容要旨

第 1 章 序論

ペロブスカイト型構造酸化物 $A\text{TiO}_3$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) は、薄膜形状での作製およびヘテロ接合界面の作製によってバルク単結晶とは異なる物性や巨大応答の実現が可能である。例えば、基板からの歪みによる強誘電相の安定化やヘテロ接合界面における二次元電子の発現などが報告されている。これらは近年の酸化物薄膜作製技術の向上により実現した結果であるが、欠陥に敏感な電子輸送特性から評価すると、酸化物薄膜の結晶品質は未だにバルク単結晶よりも低い事がほとんどであり、薄膜化によって期待される物性が発現しないことが多かった。本研究では、薄膜の結晶品質を向上させ、遷移金属酸化物の新規物性の発現を目的とした。

第 1 章では、本学位論文と関連深い「酸化物エレクトロニクス」を紹介し、次に従来の半導体薄膜の高品質化を説明して、遷移金属酸化物薄膜の高品質化による新物性発現の意義を述べている。本学位論文の目的として、報告例がほとんどない極性金属相の創成と遷移金属酸化物で初めてとなる量子ホール効果の観測を設定した。

第 2 章 実験手法

第2章では本研究で用いた薄膜作製手法および評価方法について述べている。チタン含有有機金属ガス(チタンテトライソプロポキシド: TTIP)をチタン源として用いたガスソース MBE 法の装置概略図および薄膜の成長機構を説明している。また作製した薄膜の評価手法として X 線回折測定 (XRD)、原子間力顕微鏡 (AFM)、第二次高調波測定 (SHG)、希釈冷凍機装置などの、構造、表面、電子輸送特性の評価方法について述べている。

第3章 ガスソース MBE 法による高品質 BaTiO₃ 薄膜の作製

近年、BaTiO₃ において強誘電相と電子ドーピングで誘起される金属相との共存が実現している極性金属相の可能性が報告され、注目を集めている。しかしバルク単結晶では構造相転移時に、結晶内に双晶が形成されるために、本質的な物性を明らかにすることは困難である。本研究では、極性金属相の創成のために、エピタキシャル歪みによる強誘電正方晶相の安定化と、Ba の一部を La に置換する電子ドーピングによる金属化を同時に行った。

第3章では、研究の基盤となる高品質 BaTiO₃ 薄膜を作製する条件の最適化について述べている。ガスソース MBE 法を用いて、GdScO₃(110)基板上に BaTiO₃ 薄膜を作製した。TTIP と Ba の供給比の広い領域において、薄膜が基板から圧縮歪みを受けエピタキシャル成長している事を見出した。また AFM、XRD および透過型電子顕微鏡による評価から薄膜は非常に高い結晶性を有し、原子レベルで平坦な表面を持つことを確認した。

第4章 エピタキシャル歪みを応用した La ドープ BaTiO₃ 薄膜内への極性金属相の創成

第4章では、第3章で確立させた BaTiO₃ 薄膜作製技術を用いて、La ドープ BaTiO₃ 薄膜の作製および結晶構造と物性の評価を行った。XRD および AFM による評価によって La ドープ BaTiO₃ 薄膜の結晶性はノンドープ BaTiO₃ の物と同程度である事を確認した。格子定数および SHG 信号強度の温度依存性の不連続性を強誘電転移と類似する極性転移と同定し、ノンドープ BaTiO₃ 薄膜と La ドープ BaTiO₃ 薄膜が極性転移を起こす事を見出した。またその転移温度は La ドープ量の増加によって低温側にシフトすることを見出し、その原因として、La ドープによる結晶格子の体積変化および伝導電子による遮蔽の効果が影響している事を明らかにした。電子輸送特性評価では、すべての La ドープ BaTiO₃ 薄膜が極性転移後、100 K まで温度とともに抵抗が下がり続ける金属的な挙動を示した。またドーピング量が増えるにつれて低温においても抵抗が発散しない金属的な伝導を観測した。以上の結果より極性相と金属相が La ドープ BaTiO₃ 薄膜内に共存している事が判明し、極性金属相の創成を実現させた。絶縁性强誘電体を用いた極性金属への創成は、エピタキシャル歪み(強誘電正方晶相の安定化)および高品質化(La³⁺の高活性化による金属伝導)によって初めて達成したものである。

第5章 SrTiO₃ 薄膜中への高移動度二次元電子系の作製

SrTiO₃ の伝導帯下端はチタン原子の *d* 軌道で構成されており、超伝導などの電子-格子相互作用に由来する強相関の物性を示し、特に、SrTiO₃ の二次元電子系は強相関の効果を示す新しい二次元電子系として注目されている。しかし報告されている SrTiO₃ 二次元電子系の電子移動度はバルク単結晶と比べて一桁程度低い。これは SrTiO₃ の移動度がエピタキシャル応力や組成ズレなどの影響を受けやすいためと考えられている。本研究では高温成長とガスソース MBE 法を組

み合わせた手法を用いて、結晶品質を向上させ、二次元電子の高移動度化および量子ホール効果の観測を目的とした。

第5章では、 SrTiO_3 二次元電子系で量子ホール効果を実現するため必要な条件を説明し、徹底した SrTiO_3 薄膜の結晶品質の向上について述べている。基板温度を 1300°C まで昇温できるレーザー加熱機構を導入したガスソース MBE 法によって SrTiO_3 基板上に SrTiO_3 薄膜を作製した。成長温度 1200°C の成長条件では、均一 La ドープ SrTiO_3 の移動度はバルク単結晶の約 2.5 倍に相当する $53,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に到達し、ガスソース MBE 成長による高純度化と組成の自己制御および高温加熱による高品質化を達成した。次に二次元電子系構造として $\text{SrTiO}_3(100\text{ nm})/\text{La:SrTiO}_3(10\text{ nm})/\text{SrTiO}_3(100\text{ nm})$ δ ドープ構造を作製した。低温での移動度の比較によって、TTIP と Sr の供給比が狭い領域でのみ、高移動度二次元電子系の作製が可能であることを見出した。また酸化剤のオゾン供給量を制御することによって明瞭な量子振動を示す試料が作製できる事を見出した。以上のような成長条件の最適化により、二次元電子系の移動度はバルク単結晶を凌駕し、最低電子面密度は $2 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ まで到達した。

第6章 SrTiO_3 薄膜中の高移動度二次元電子系における量子ホール効果の観測

第6章では、第5章で作製した高移動度かつ低キャリア濃度の試料を極低温下で電界効果によるキャリア濃度変調を行った。電界効果によって得られた最低電子面密度は $7 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ にまで到達し、遷移金属酸化物では極めて低い電子面密度が得られた。極低温での磁気抵抗には、明瞭な Shubnikov-de Haas 振動と、ホール抵抗に平坦部が観測された。平坦部の Hall 抵抗は低磁場側からそれぞれ $h/6e^2, h/4e^2$ (h : プランク定数, e : 素電荷)に対応しており、遷移金属酸化物において初めて整数量子ホール効果の観測に成功した。観測された Landau 準位より、 SrTiO_3 二次元電子系のバンドが二重縮退を持つことを明らかにし、その起源を議論した。

第7章 本博士論文総括・展望

本博士論文は AETiO_3 薄膜の新電子相の創成および新物性の発現を目的とし、ガスソース MBE 法による薄膜品質の改善を行い、研究を進めた。第3章・第4章ではエピタキシャル歪みによる強誘電正方晶相の安定化と元素置換による電子ドープによって絶縁体 BaTiO_3 から極性金属相の創成に成功した。この結果は、報告例のほとんどない極性金属の探索の指針となり、極性金属の物性解明および極性金属を用いた新しい電子デバイスへの展開が期待できる。第5章・第6章では SrTiO_3 薄膜の結晶品質を徹底的に向上させた。その結果、二次元電子系の移動度は劇的に向上し、遷移金属酸化物において整数量子ホール効果を初めて観測した。今後は、さらなる最適化によって、この新しい d 電子系量子ホール効果を舞台にした新しい量子伝導現象へ発展すると期待できる。

論文審査の結果の要旨

本学位論文は、「分子線エピタキシー法による $AETiO_3$ ($AE = \text{Sr}, \text{Ba}$) 高品質薄膜の作製および新電子相の創成」と題し、全 7 章から構成されている。

第 1 章では、本学位論文と関連深い「酸化物エレクトロニクス」と半導体薄膜の高品質化を説明し、遷移金属酸化物薄膜の高品質化による新物性発現の意義を述べている。本学位論文の目的として、極性金属相の創成と遷移金属酸化物で初めてとなる量子ホール効果の観測を設定している。

第 2 章では、本研究で用いた実験手法をまとめている。

第 3 章では、相反する金属相と強誘電相が単一物質に共存している極性金属相を説明し、実現には強誘電体 BaTiO_3 の薄膜化と電子ドーピングが有望であると述べている。そのためにガスソース MBE 法を確立させ、高品質 BaTiO_3 薄膜作製の最適化について述べている。

第 4 章では、 Ba の一部を La で置換した電子ドーピング BaTiO_3 薄膜の作製と結晶構造や物性について述べている。温度に対する格子定数や第二次高調波強度の不連続な変化を、強誘電相と類似の極性相への相転移と同定している。これらの電子ドーピング BaTiO_3 薄膜は金属的な伝導を示すので、極性金属相の創成を実現したと結論している。これは、ガスソース MBE 法によって初めて可能になった成果であり、極性金属相を探索する指針となる知見である。

第 5 章では、 SrTiO_3 の二次元電子系で量子ホール効果を実現するため必要な条件を説明し、 SrTiO_3 薄膜の結晶品質の向上について述べている。成長温度や Ti 含有有機金属と Sr の供給比などを最適化し、バルク単結晶の最高電子移動度を凌駕する二次元電子系の作製に成功している。

第 6 章では、 SrTiO_3 に形成した高移動度二次元電子系の極低温における電子輸送特性を詳細に調べ、整数量子ホール効果の観測に成功している。観測された Landau 準位から、この系ではバンドの二重縮退があることを明らかにし、その起源について説明している。この成果は、 d 電子系の量子ホール効果を端緒として新しい量子伝導現象の開拓につながる知見である。

第 7 章では、本研究を総括し、今後の展望と課題について述べている。

以上の研究成果は、論文提出者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、松原雄也提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。